

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070481

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/33

C08K 3/22

C08L101/00

(21)Application number : 05-260249

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA
HAYASHI TOSHIHARU
SEKIGUCHI MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 05162199 Priority date : 30.06.1993 Priority country : JP

(54) INFRARED CUT-OFF MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a large-sized IR cut-off material transparent to visible light, having excellent cut-off effect on IR rays and producible at a low cost.

CONSTITUTION: A transparent resin membrane, a resin film or a molded article containing ITO powder is formed by using a coating material or a molding material obtained by dispersing ITO powder (preferably having an action to cut-off IR rays having wavelength longer than a specific wavelength of $\leq 1,000\text{nm}$) in an organic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2715859

[Date of registration] 07.11.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70481

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/33	P R B			
C 0 8 K 3/22	K A E			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-260249	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成5年(1993)10月18日	(72)発明者	西原 明 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平5-162199	(72)発明者	林 年治 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
(32)優先日	平5(1993)6月30日	(72)発明者	関口 昌宏 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 広瀬 章一

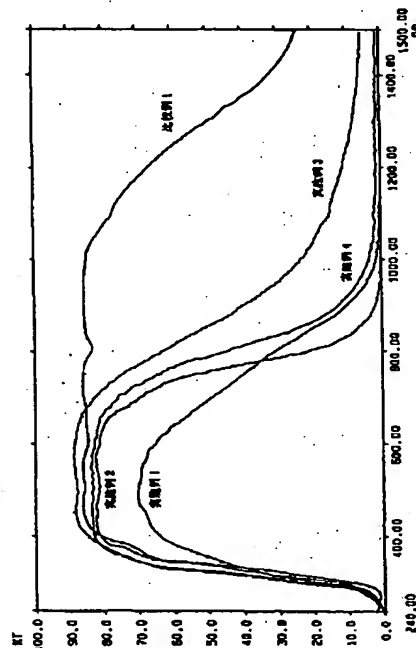
(54)【発明の名称】 赤外線カットオフ材

(57)【要約】

【目的】 可視光に対して透明、赤外光に対してカットオフ効果の優れた材料の提供。

【構成】 ITO粉末(好ましくは、1000 nm 以下のある波長より長波長側の赤外線をカットオフできるもの)を有機樹脂中に分散させた塗料または成形材料を使用して、ITO粉末を含有する透明樹脂膜または樹脂フィルムもしくは成形体を形成する。

【効果】 低コストで大面積の赤外線カットオフ材を量産できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫ドープ酸化インジウム粉末と有機溶媒に可溶性または分散性の有機樹脂とを非アルコール系有機溶媒中に含有することを特徴とする赤外線カットオフ膜形成材。

【請求項2】 請求項1記載の赤外線カットオフ膜形成材から形成された赤外線カットオフ膜。

【請求項3】 溶融または軟化状態の有機樹脂中に錫ドープ酸化インジウム粉末が分散していることを特徴とする、赤外線カットオフ材用成形材料。

【請求項4】 請求項3記載の成形材料から形成された、赤外線カットオフ機能を持つフィルムまたは成形体。

【請求項5】 錫ドープ酸化インジウム粉末が、1000 nm以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に90%以上カットオフするものである、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の赤外線カットオフ材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、赤外線カットオフ材、即ち、赤外線カットオフ膜とこれを形成するための膜形成材、ならびに赤外線カットオフ機能を持ったフィルムおよび成形体とこれを形成するための成形材料に関する。本発明の赤外線カットオフ材は、可視光には透過性で透明性を失わずに、選択的に赤外線をカットオフすることができる。

【0002】従って、本発明の赤外線カットオフ材は、近年多発しているカードや金券等の偽造に対する防止手段として、あるいは冷暖房効率改善に効果の高い赤外線反射膜として利用することができる。特にハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材、あるいは自動車のガラス等に適用した場合、夏期は太陽光の赤外線カットオフ効果により大幅な冷房用電力節減効果を発揮し、また冬期は室内の保温に効果を発揮する。

【0003】

【従来の技術】可視領域の光に対して透明（透過性）であって、赤外領域の光に対しては反射性である赤外線カットオフ機能を有する透明膜として従来より知られているのは、(a) 錫ドープ酸化インジウム（以下、ITOと略記する）の薄膜を物理蒸着、化学蒸着、またはスパッタリングによってガラス基板上に形成したもの、(b) フタロシアニン系、アントラキノン系、ナフトキノン系、シアニン系、ナフトロシアニン系、高分子縮合アゾ系、ピロール系等の有機色素型の近赤外吸収剤か、またはジチオール系、メルカプトナフトール系などの有機金属錯塩を、有機溶媒と有機バインダーとを用いてインク化して基板に塗工するか、或いは樹脂に練り込んでフィルム化し、基板上にラミネートしたものなどである。

【0004】しかし、(a)については、高真空や精度の高い雰囲気制御が必要な装置を使用しなければならない

ため、コスト高になるばかりか、膜の大きさ、形状にも限りがある。しかも、量産性が悪く、汎用性に乏しい等の問題もある。

【0005】(b)については、(a)の問題点は解決されるものの、可視領域の光の透過率が低く、暗褐色から暗青色の濃厚な着色を有している上、多くは690～1000 nm程度の限られた近赤外領域の赤外線吸収であるため、例えばハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材等へ利用した場合には、窓やガラスを通した室内外の視認性が悪く、色調から受ける美観性にも劣る上、室内の冷暖房効果も不十分である等の問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実質的に無色透明で、かつ大面積の赤外線カットオフ膜やフィルムを低コストで量産可能な赤外線カットオフ材を提供することである。

【0007】より具体的には、赤外線カットオフ効果に優れた粉末を利用して、塗料型あるいは樹脂分散型の、塗布や慣用の成形技術を利用して容易に赤外線カットオフ膜、フィルムおよび成形体を形成することのできる材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、無機酸化物半導体であるITO（錫ドープ酸化インジウム）の粉末を有機樹脂マトリックス中に分散させた粒子分散系が上記目的の達成に最適であることを見出し、本発明に到達した。

【0009】ここに、本発明の要旨は、

- ① ITO粉末と有機溶媒に可溶性または分散性の有機樹脂とを非アルコール系有機溶媒中に含有している赤外線カットオフ膜形成材、
- ② この赤外線カットオフ膜形成材から形成された赤外線カットオフ膜、
- ③ 溶融または軟化状態の有機樹脂中にITO粉末が分散している赤外線カットオフ材用成形材料、および
- ④ この成形材料から形成された、赤外線カットオフ機能を持つフィルムまたは成形体、にある。

【0010】ITO粉末は透明導電性粉末として開発されたものであり、この粉末を有機樹脂と組合わせて塗料化し、透明導電膜の形成材料として利用されてきた。しかし、ITO粉末の赤外線カットオフ機能に着目した利用はこれまで試みられてこなかった。

【0011】本発明者等が調査した結果、ITO粉末は近赤外線領域での光反射率が高く、これを塗料化して形成した膜は赤外線カットオフ膜として有用であることが判明した。また、ITO粉末を溶融または軟化樹脂中に練り込んでフィルムや成形体とした場合にも同様に赤外線カットオフ効果が得られる。

【0012】しかし、ITOと同様の無機酸化物半導体である他の材料、例えば、アンチモンドープ酸化錫（A

3

T₀と略記)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)等では、実用に適したレベルの赤外線カットオフ効果は得られなかった。

【0013】好適態様にあつては、1000 nm 以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に90%以上カットオフする、即ち、最低カットオフ波長が1000 nm 以下のITO粉末を使用する。このようなITO粉末を使用すると、有機樹脂と組合わせた場合の赤外線カットオフ効果の低下が少なく、近赤外領域の可視域に近い低波長側から赤外線を広い波長範囲にわたってカットオフすることができる。

【0014】[ITO粉末] ITO粉末の平均一次粒子径は0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下であることが、透明性(可視光に対する透過性)を阻害しないことから好ましい。

【0015】従つて、ガラス等の透明基体上に形成された赤外線カットオフ膜や透明フィルム、透明成形体のように、透明性を必要とする用途においては、ITO粉末はこのような微粉末であることが好ましい。ただし、透明性をさほど必要としない用途(例、壁や屋根の赤外線カットオフ材)の場合には、より大粒子径のITO粉末を使用することもできる。ITO粉末中のSnドープ量は、Sn/(Sn+In)のモル比が0.01~0.15、特に0.04~0.12となる範囲が好ましい。

【0016】ITO粉末は、一般にInと少量のSnの水溶液を含む水溶液をアルカリと反応させてInとSnの水酸化物を共沈させ、この共沈物を原料として、これを大気中で加熱焼成して酸化物に変換させることにより製造される。原料として、共沈物ではなく、InとSnの水酸化物および/または酸化物の混合物を使用することもできる。本発明においては、このような従来の方法で製造されたITO粉末、或いは導電性粉末として市販されているITO粉末をそのまま利用することもできる。

【0017】ただし、このような従来法により製造されたITO粉末は、可視領域での透過性に優れ、透明性は良好であるが、赤外線カットオフ効果は、1000 nm 超、たいていは1200 nm 以上の波長領域の赤外線しかカットオフせず、1200 nm 以下、特に1000 nm 以下の領域の赤外線のカットオフ効果が不足していることが多い。従つて、このようなITO粉末を樹脂マトリックス中に分散させた場合には、可視域に近接した波長域の赤外線をカットオフすることができないが、この場合でも1800 nm より長波長側の赤外線はカットオフできるので、金券、カード類の偽造防止インク、あるいはかくしバーコード用インクのような用途には有効である。

【0018】好適態様にあつては、ITO粉末として、1000 nm 以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に90%以上カットオフする特性を有する(即ち、最低カットオフ波長が1000 nm 以下である)ものを使用する。ここで、最低カットオフ波長とは、赤外領域または

4

その近傍(600 nm以上)において光のカットオフ率が少なくとも90%となる最低の波長を意味する。これは、光透過スペクトルにおいて、長波長側方向で光透過率が10%以下となる波長領域における最低波長に相当する。より好ましくは、ITO粉末の最低カットオフ波長は700~900 nmの範囲内にある。

【0019】最低カットオフ波長が1000 nm 以下である、好ましいITO粉末は、原料(水酸化物および/または酸化物)を加圧不活性ガス中で焼成するか、或いは大気中で焼成により得られたITO粉末を加圧不活性ガス中で熱処理することにより製造することができる。ただし、製造方法はこれに限られるものではなく、最低カットオフ波長が1000 nm 以下であれば、他の方法で製造されたITO粉末も有用である。

【0020】このようなITO粉末の特性を調べたところ、粉末の色調はxy色度図上でx値0.220~0.295、y値0.235~0.325の範囲内であり、かつ結晶の格子定数が10.110~10.160Åの範囲内にあるという共通の特性を有していた。従つて、この特性を調べることによって、本発明で用いる好ましいITO粉末を特定することができる。

【0021】この好ましいITO粉末の原料は、従来法と同様に調製すればよい。例えば、Sn/(Sn+In)のモル比が好ましくは0.01~0.15、特に0.02~0.12となる割合でInとSnの水溶性化合物(例、塩化物、硝酸塩など)を水に溶解させた水溶液を、アルカリ水溶液(例、アルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩などの水溶液)と反応させて、各水溶性化合物を加水分解し、In-Sn共沈水酸化物を析出させる。この時点で可及的に微細な沈殿が析出するように、一方の水溶液を他方の水溶液に攪拌下に滴下しながら反応を進めることが好ましい。

【0022】こうして得た含水状態のIn-Sn共沈混合水酸化物をそのまま、或いはこれを加熱乾燥して水分を除去した無水の混合水酸化物、または脱水をさらに進めて、少なくとも部分的に酸化物とした混合(水)酸化物を原料として用いる。この時の加熱温度は、乾燥だけであれば200℃以下、特に150℃以下でよいが、酸化物に変換するのであれば、より高温(例、200~900℃)で加熱することができる。得られた原料を、酸素を遮断した加圧不活性ガス雰囲気中で、完全に酸化物になるまで焼成すると、上記ITO粉末が得られる。或いは、原料を従来と同様に、例えば大気中で焼成してITO粉末を得た後、この粉末を加圧不活性ガス雰囲気中で熱処理することによつても、上記の好ましいITO粉末が得られる。

【0023】この焼成または熱処理(以下、これらを加熱処理と総称する)時の不活性ガス雰囲気は、アルゴン、ヘリウムなどの希ガス、窒素ガス、およびこれらの混合ガスのいずれでもよい。不活性ガス雰囲気の圧力条

5

件は、室温下における全圧で2 kgf/cm²以上、特に5～60 kgf/cm²の範囲内が好ましい。

【0024】不活性ガス雰囲気中の圧力が2 kgf/cm²未満では、赤外線カットオフ効果は従来のITO粉末と同程度であり、その改善はほとんど得られないが、温度が800℃を超えるような高温では、圧力が常圧であっても、上記の好ましいITO粉末が得られることがある。圧力を60 kgf/cm²を超えて高くしても、それ以上の効果の改善がわずかであるので、実用上はこれ以上の加圧は必要ない。不活性ガス雰囲気中の酸素分圧は0.2 kgf/cm² (150 Torr)以下、特に0.02 kgf/cm² (15 Torr)以下に制限することが好ましい。

【0025】加熱処理温度は、一般に350～1000℃の範囲内、好ましくは400～800℃の範囲内が効果的である。処理温度が350℃以下であると、微粒子化の効果は高いが、赤外線カットオフ効果の改善はほとんど得られない。一方、1000℃以上では粒子径が著しく成長してしまうため、透明性が要求される分野に使用するには好ましくない。また、加熱処理時間については、原料またはITO粉末に均一な加熱処理が達成されればよく、その仕込量や温度によっても異なるが、一般には1～4時間の範囲内である。昇温、降温速度は特に制限されない。

【0026】[有機樹脂と有機溶媒]本発明に使用する有機樹脂は特に制限されないが、透明性に優れた有機樹脂の中から選択することが好ましい。また、有機樹脂は、本発明の赤外線カットオフ材の使用形態や使用分野に応じて選択することが必要である。

【0027】例えば、有機樹脂をITO粉末と共に有機溶媒中に含有させる塗料型の膜形成材の場合には、一般に透明塗料に用いられる有機樹脂が使用でき、使用する有機溶媒に可溶性または分散性の有機樹脂を選択すればよい。適当な樹脂の例としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用できる。これ以外の樹脂ももちろん使用可能である。

【0028】この塗料型の膜形成材の場合に用いる有機溶媒としては、使用した有機樹脂を溶解ないし分散できる非アルコール系溶媒（アルコールのみから構成されるものを除いた有機溶媒）を使用する。適当な有機溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ジアセトンアルコール、ジエチレングリコール、ブチルカルビトール、イソホロン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等のエーテル、ケトン、エステル類；ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類；さらにはジメチルホルム

6

アミド、ブチルカルビトールアセテート、ジエタノールアミン等の2つ以上の官能基を含有する有機溶媒などが挙げられる。2種以上の有機溶媒からなる混合溶媒も使用できる。なお、アルコールのみからなるアルコール系溶媒は本発明では使用しないが、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールなどの1価または多価アルコールは他の有機溶媒との混合溶媒として溶媒の一部を構成することはできる。

【0029】軟化または熔融有機樹脂中にITO粉末を分散させた成形材料の場合には、透明フィルムや透明成形体の製造に利用されてきた有機樹脂の中から選択した樹脂を用いることができる。適当な樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂などが挙げられる。使用する樹脂は、このような汎用樹脂に限られるものではなく、耐熱性樹脂、耐候性樹脂などを始めとする各種の機能性樹脂も使用できる。

【0030】[赤外線カットオフ材の形成]塗料型の赤外線カットオフ膜形成材の場合、ITO粉末100重量部に対して有機樹脂（固形分としての量）を2～200重量部、特に12～100重量部の範囲内で配合することが好ましい。有機溶媒は、使用する膜形成手段（例、印刷、塗布など）に適した粘性が得られるような量であればよいが、通常はITO粉末100重量部に対して10～100重量部の範囲内である。

【0031】また、膜形成材には、必要に応じて硬化剤、架橋剤などを少量配合することもできる。さらに、塗料に一般に使用される添加剤、例えば、pH調整剤、消泡剤、湿潤剤などの1種もしくは2種以上を添加してもよい。

【0032】本発明の赤外線カットオフ膜形成材は、以上の成分を、塗料の調製と同様の手段で混合することにより製造できる。この膜形成材を、浸漬、塗布、印刷、噴霧などの手段で基体に適用した後、必要に応じて加熱して溶媒を除去し、乾燥（場合により架橋硬化）させると、本発明の赤外線カットオフ膜が形成される。乾燥温度は、溶媒や有機樹脂の種類に応じて選択すればよい。この赤外線カットオフ膜の膜厚は特に制限されないが、一般に0.1～10μm、好ましくは0.5～3μmの範囲内が好ましい。

【0033】成形材料の場合、有機樹脂（固形分としての量）の配合量は、ITO粉末100重量部に対して50～50,000重量部、特に100～5,000重量部の範囲内が好ましい。配合は、溶融または軟化樹脂中に粉末を分散させることができる任意の方法で行えばよい。例えば、練りロールを用いて軟化した有機樹脂中にITO粉末を練り混む方法、押出機などの適当な溶融混合機中で溶融樹脂中にITO粉末を混合する方法などが採用できる。この成形材料中にも、慣用の添加剤、例えば、分散剤、カッ

7
ブリング剤、湿潤剤などの1種もしくは2種以上を配合することができる。

【0034】得られた溶融または軟化状態の成形材料は、次いで常法によりフィルム状または成形体に成形する。成形方法としては、インフレート法フィルム成形、押出成形、プレス成形などが採用できる。こうして、赤外線カットオフ機能を有するフィルムまたは成形体(例、シート、パネル、繊維、棒、管、立体成形品など)が得られる。

【0035】[赤外線カットオフ特性]形成された赤外線
10
カットオフ機能を有する膜、フィルムまたは成形体は、いずれも樹脂マトリックス中にITO粉末が均一に分散した粒子分散系の構造をもつ。これらの赤外線カットオフ材は、樹脂種やITO粉末の配合量などの他の条件が同じであれば、使用したITO粉末の特性に応じた赤外線カットオフ特性を示す。ITO粉末が同じであれば、有機樹脂に対するITO粉末の割合が多いほど、赤外線カットオフ効果が高くなる傾向がある。

【0036】例えば、使用したITO粉末の最低カット
20
オフ波長が1000 nm 以下であれば、本発明の赤外線カットオフ膜は、一般に可視光に対して80%以上の光透過率、赤外線に対しては850~1500 nm の範囲内のある波長より長波長側の赤外線を全面的に80%以上カットオフする特性を示す。使用したITO粉末の最低カットオフ波長が1000 nm より大きい場合には、赤外線カットオフ膜の特性はこれより劣り、80%以上の赤外線カットオフが始まる波長は1800 nm より長波長となる。

【0037】可視光に対する光透過率(透明性)は、ITO
30
粉末の平均一次粒子径が0.2 μm以下、特に0.1 μm以下であれば、この粉末が媒体中に均一に一次粒子分散すると可視光に対する光の散乱が極度に抑えられるため、80%以上の透明性を保持させることができる。従って、透明性を阻害せずに、赤外線を選択的にカットオフできる。

【0038】フィルムやシートのように厚みが大きくなると、透明性は厚みに応じて低下するが、赤外線カットオフ特性は厚みによってあまり変化せず、膜の場合とほぼ同水準の赤外線カットオフ特性が得られる。

【0039】本発明の赤外線カットオフ膜、フィルム、
40
成形体は、低コストで量産性よく製造できるにもかかわらず、可視域に近接した近赤外域から赤外線を高い効率で全面的にカットオフすることができるという非常に優れた赤外線カットオフ特性と高い透明性とを示すことができる。さらに、ITO粉末はもともと導電性粉末として開発されたものであり、例えば本発明の赤外線カットオフ膜は表面抵抗値が $10^2 \sim 10^8 \Omega/\square$ の範囲内の高い導電性を示す。従って、本発明の赤外線カットオフ材は、帯電防止やほこりの付着防止の機能も併せ持ち、例えば、ガラスや壁に使用した時に汚れにくいという効果が同時に発揮される。

8
【0040】本発明のITO粉末を含有する赤外線カットオフ膜形成材および赤外線カットオフ成形材料、ならびにこれらから得られた赤外線カットオフ膜、フィルムおよび成形体は、例えば、窓ガラス、サンルーフ、光ファイバー、プリベイドカード、サンバイザー、PET(ポリエチレンテレフタレート)ボトル、包装用フィルム、メガネなどの製品に適用して、製品に赤外線反射効果を付与することができる。

【0041】窓ガラスに対しては、本発明の赤外線
10
カットオフ膜形成材を、適当な塗布手段(例、塗装、スプレー、浸漬など)でガラスに塗布し、ITO粉末を含有する透明膜をガラス上に形成することができる。或いは、ITO粉末を適当な軟質透明樹脂フィルム(例、PETフィルム)中に分散させた本発明の成形材料から形成した赤外線カットオフ・フィルムを窓ガラスに張りつけるという手法で適用することもできる。こうして窓ガラスの表面に設けたITO粉末を含有する透明膜またはフィルムにより、太陽光線の赤外線を広い波長範囲で反射することができ、室内の冷暖房効率が著しく改善される。

【0042】プリベイドカードに対しては、本発明のITO
20
粉末を含有する膜形成材をプリベイドカードの所定部分に塗布して赤外線カットオフ膜を形成しておく。このプリベイドカードに赤外線を照射し、反射光の有無を検査することにより偽造か否かを判断することができる。

【0043】残りのサンルーフ、光ファイバー、サン
30
バイザー、PETボトル、包装用フィルム、メガネについても、上記の窓ガラスと同様に、ITO粉末を含有する膜形成材から赤外線反射効果を有するITO含有透明膜を形成することができる。これらの製品の素材がプラスチックである場合には、塗布手段ではなく、本発明のITO粉末含有成形材料を利用して製品の成形を行うことにより、素材のプラスチック中にITO粉末を直接分散させて製品に赤外線反射効果を付与することもできる。さらに、サンルーフのようにフィルムの張り付けが可能な場合には、窓ガラスについて述べたように、ITO粉末を含有する透明フィルムを製品に張りつけることによって、製品に赤外線反射性を付与できる。

【0044】本発明のITO粉末を練り込むことができ
40
るプラスチックの種類は、製品の種類に応じて適当に選択すればよい。例えば、サンルーフやサンバイザーにはアクリル樹脂およびメタクリル樹脂といった透明性が特に高い樹脂が、光ファイバーにはメタクリル樹脂が、またメガネレンズとしてはメタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリ-4-メチルペンテン-1などが使用される。

【0045】上述した用途以外に、赤外線反射が求めら
50
れる他の用途にも本発明のITO粉末含有膜形成材または成形材料を適用することができる。例えば、貯蔵庫の

ガラスもしくはプラスチック製透明壁面にITO粉末を含有する透明膜またはフィルムを形成するか、或いはITO粉末を含有する成形材料を用いて壁面材料自体にITO粉末を含有させておくと、庫外表面の結露や庫内の温度上昇を防止できる。また、貯蔵庫の壁面が不透明であっても、ITO粉末含有膜またはフィルムを形成しておくと、外部から赤外線を遮断して庫内の温度上昇とそれによる貯蔵物品の変質を防止できる。

【0046】ビニールハウスや温室に適用した場合には、ハウス内の保温効果により植物の成長が促進されるという効果が得られる。この場合も、フィルムやガラスの表面にITO粉末を含有する膜を形成するか、或いはフィルム自体にITO粉末を含有させればよい。ガラスの場合には、ITO粉末含有フィルムの張り付けといった手段で適用することができる。

【0047】本発明のITO粉末を含有する膜形成材は、衣服、布団などの繊維製品に塗布またはスプレーにより適用して、繊維表面にITO粉末を含有する膜を形成することもできる。合成繊維の場合には、本発明のITO粉末含有成形材料を用いて紡糸することにより繊維自体の中にITO粉末を含有させてもよい。それにより、人体から輻射される遠赤外線が繊維から反射するようになるので、保温性が高まる。

【0048】焙焼室、電子レンジ、トースター、オーブンなどの覗き窓に対しても、ガラス窓と同様の手法でITO粉末含有膜形成材またはフィルムを適用することができる。但し、膜形成またはフィルム形成に用いる樹脂としては、耐熱性樹脂（例、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトンなど）を使用することが好ましい。

【0049】ガラスヒータを用いた電気暖房機においては、ガラスヒータの周囲にガラス窓と同様にITO粉末を含有する膜またはフィルムを形成することにより、電気抵抗体から放射される熱が効率よく反射して、暖房効果が高まる。この場合も、皮膜形成成分としては耐熱性樹脂の使用が好ましい。本発明によれば、以上のような機能を従来より有効に発揮させることができる。

【0050】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、これらは本発明を限定するものではない。以下の実施例および比較例において、粉末の平均一次粒子径は、比表面積（BET）の測定値から、次の粒子径式：

$$a(\mu\text{m}) = 6 / (\rho \times B)$$

【a：平均粒子径、 ρ ：真比重、B：比表面積（ m^2/g ）】

に基づいて算出した。このようにして比表面積から求めた粒子径は透過式電子顕微鏡から直接観察した粒子径とほぼ一致することが確認されている。BET法による比

表面積は、マイクロトラック社製のベータソープ自動表面積計4200型を用いて測定した。また、粉末、膜、フィルムの光透過スペクトルは、積分球付き自記分光光度計U-4000型（日立製作所社製）を用いて、拡散反射法により測定した。

【0051】A. 粉末の製造

（製造例1） InCl_3 水溶液1.8 L（In金属600 g含有）と60% SnCl_4 水溶液 22.92 g（Sn金属6.27 g含有）との混合水溶液を、 NH_4HCO_3 3100 g/12 Lの水溶液中に、70℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH8.5にしてIn-Sn共沈水酸化物を析出させた。次に、静置して沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水を加えて静置・沈降と上澄み液除去の操作を6回（水の添加量は1回につき10 L）繰り返すことにより、沈殿を十分に水洗した後、吸引濾過により沈殿を濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。この沈殿を110℃で一晩乾燥させた。

【0052】この乾燥させた共沈水酸化物250 gを長さ250 mmの半割石英ボートに入れ、内径70 mm、長さ700 mmのインコロイ800製チューブからなる密閉加圧管状炉を用いて加圧窒素ガス雰囲気下に焼成した。即ち、ボートを管状炉に入れた後、系内を真空中に排気し、窒素ガスで圧力15 kgf/cm^2 に加圧し、密閉下で温度600℃に昇温させ、この温度に3時間保持して焼成を行い、ITO粉末を得た。

【0053】得られたITO粉末の平均一次粒子径は0.032 μm であり、光透過スペクトルは、750 nm以上では全面的に94%以上のすぐれた赤外線カットオフ効果認められた。その最低カットオフ波長は700 nmであった。

【0054】（製造例2）比較のために、ITO以外の導電性粉末の例として、アンチモンドープ酸化錫（ATO）粉末を次のようにして調製した。 SnCl_4 水溶液1.8 L（Sn金属600 g含有）と SbCl_3 水溶液0.2 L（Sb金属80 g含有）との混合水溶液を、 NaOH 900 g/12 Lの水溶液中に、90℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH7にしてSn-Sb共沈水酸化物を析出させた。次に、静置して沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水を加えて静置・沈降と上澄み液除去の操作を6回（水の添加量は1回につき10 L）繰り返すことにより、沈殿を十分に水洗した後、吸引濾過により沈殿を濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。この沈殿を110℃で一晩乾燥させた。

【0055】次に製造例1と同様にして同条件で焼成し、ATO粉末を得た。この粉末の平均一次粒子径は0.029 μm であり、光透過スペクトルは、1200 nmで33%以上、1240 nm以上でようやく全面的に96%以上の赤外線をカットオフすることが認められた。その最低カットオフ波長は1240 nmであった。

【0056】B. 赤外線カットオフ材の形成

（実施例1）製造例1で得たITO粉末10 gを、少量のステアリン酸亜鉛（分散剤）と共に、120℃のヒートロー

ル中で軟化したポリ塩化ビニル樹脂200 g中に十分に練り込んだ。次に、厚さ0.3 mmの2枚のステンレス板の間に、0.1 mmのスペーサーを用いてサンドイッチし、120℃で5分間プレスした後、冷却して、厚さ70~100 μmのITO粉末含有フィルムを得た。

【0057】(実施例2)製造例1で得たITO粉末8 g、アクリル樹脂溶液(樹脂固形分42.1%、キシレン/メチルエチルケトン混合溶媒)5 g、キシレン12 g、およびガラスビーズ20 gを100 ccガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーを使用して粒ゲージで分散状態を確認しながら5時間分散練合した。次に、ガラスビーズを取り除き、アプリケーターでPETフィルム上に塗布し、100℃で乾燥して、厚さ3 μmのITO粉末含有膜を形成した。

【0058】(実施例3)製造例1で得たITO粉末8 g、アクリル樹脂溶液(樹脂固形分42.1%、キシレン/メチルエチルケトン混合溶媒)10 g、キシレン12 g、およびガラスビーズ20 gを100 ccガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーを使用して粒ゲージで分散状態を確認しながら5時間分散練合した。次に、ガラスビーズを取り除き、アプリケーターでPETフィルム上に塗布し、100℃で乾燥して、厚さ1 μmのITO粉末含有膜を形成した。

【0059】(実施例4)製造例1で得たITO粉末8 gを、ポリカーボネート樹脂4 g、テトラヒドロフラン12 g、ジメチルホルムアミド5 g、およびガラスビーズ20 gを100 ccガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーを使用して粒ゲージで分散状態を確認しながら6.5時間分散練合した。次に、ガラスビーズを取り除き、アプリケーターでPETフィルム上に塗布し、100℃で乾燥して、厚さ2 μmのITO粉末含有膜を形成した。

【0060】(比較例1)製造例2で得たATO粉末8 g、アクリル樹脂溶液(樹脂固形分42.1%、キシレン/メチルエチルケトン混合溶媒)5 g、キシレン12 g、およびガラスビーズ20 gを100 ccガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーを使用して粒ゲージで分散状態を確認しながら5時間分散練合した。次に、ガラスビーズを取り除き、アプリケーターでPETフィルム上に塗布し、100

℃で乾燥して、厚さ2 μmのATO粉末含有膜を形成した。

【0061】以上の実施例および比較例で得られた膜またはフィルムの光透過スペクトルを図1にまとめて示す。図1に示した、実施例2~4で得たITO粉末含有膜は、いずれも可視域において80%以上の優れた光透過率を示し、赤外域においては800~1100 nmの範囲内のある波長より長波長側の赤外線を全面的に80%以上カットオフできるという優れた赤外線カットオフ機能を有している。実施例2と実施例3の比較から、ITO粉末の量が多いほど、より短波長側から赤外線をカットオフでき、カットオフ効果が高いことがわかる。

【0062】実施例1のITO含有フィルムのように厚みが増すと、可視域での透過率(透明性)は低下するが、赤外線カットオフ効果は膜の場合とそれほど変化せず、優れた赤外線カットオフ効果が得られた。

【0063】比較例1のATO含有膜では、1200 nmでも赤外線カットオフ率は30%強に過ぎず、赤外線カットオフ効果は非常に劣っていた。この場合、赤外線カットオフ率が80%を超えるのは波長1690 nm以上であり、赤外線カットオフ材として実用にはならない。

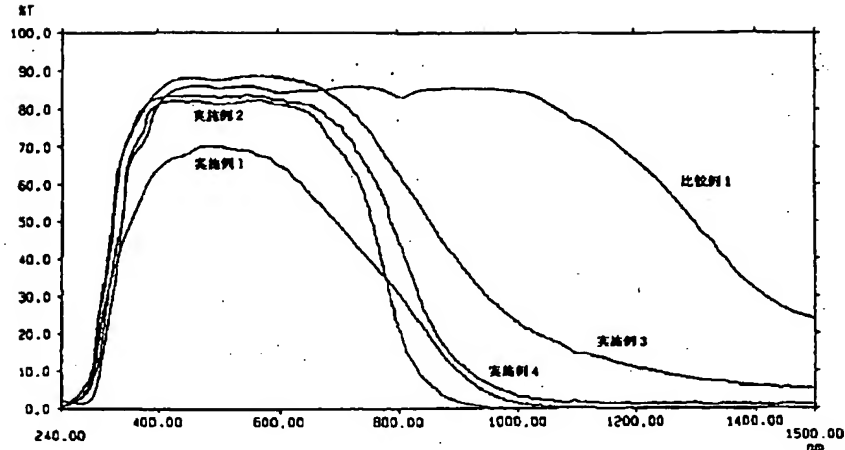
【0064】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の赤外線カットオフ材は、(1)可視光に対する透明性が高く、しかも赤外線に対しては高いカットオフ効果を示し、(2)低コストで大面積化が容易であり、しかも量産性に優れている。従って、ハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材への利用、あるいは自動車のガラス等に容易に適用することができ、それにより夏期の太陽光の赤外線をほぼ完全に反射させ、冷房等の電力の大幅な節減に役立つ。また、冬期は室内の保温効果の改善にも役立つ。また、本発明の赤外線カットオフ膜は赤外線の照射により検出することができるので、カード等の偽造防止手段としても利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で得た粉末を含有する膜またはフィルムの光透過スペクトルである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年7月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】〔赤外線カットオフ材の形成〕塗料型の赤外線カットオフ膜形成材の場合、ITO粉末100重量部に対して有機樹脂（固形分としての量）を1～2,000重量部、好ましくは10～400重量部、より好ましくは20～200重量部の範囲内で配合する。有機溶媒は、使用する膜形成手段（例、印刷、塗布など）に適した粘性が得られるような量であればよいが、通常はITO粉末100重量部に対して5～5,000重量部、好ましくは10～500重量部の範囲内である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】成形材料の場合、有機樹脂（固形分としての量）の配合量は、ITO粉末100重量部に対して25～50,000重量部、好ましくは25～5,000重量部、より好ましくは50～2,000重量部の範囲内が好ましい。配合は、溶融または軟化樹脂中に粉末を分散させることができる任意の方法で行えばよい。例えば、練りロールを用いて軟化した有機樹脂中にITO粉末を練り混む方法、押出機などの適当な溶融混合機中で溶融樹脂中にITO粉末を混合する方法などが採用できる。この成形材料中にも、慣用の添加剤、例えば、分散剤、カップリング剤、湿潤剤などの1種もしくは2種以上を配合することができる。